

(21)申請案號：101113425

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 16 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/203 (2006.01)**

H01L21/67 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/18 德國

10 2011 002 146.9

(71)申請人：愛思強歐洲公司 (德國) AIXTRON SE (DE)

德國

(72)發明人：布雷恩 丹尼爾 BRIEN, DANIEL (DE)；道爾斯伯格 馬丁 DAUELSBERG, MARTIN (DE)；史特勞赫 葛哈德 卡爾 STRAUCH, GERHARD KARL (DE)；費列 德克 FAHLE, DIRK (DE)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

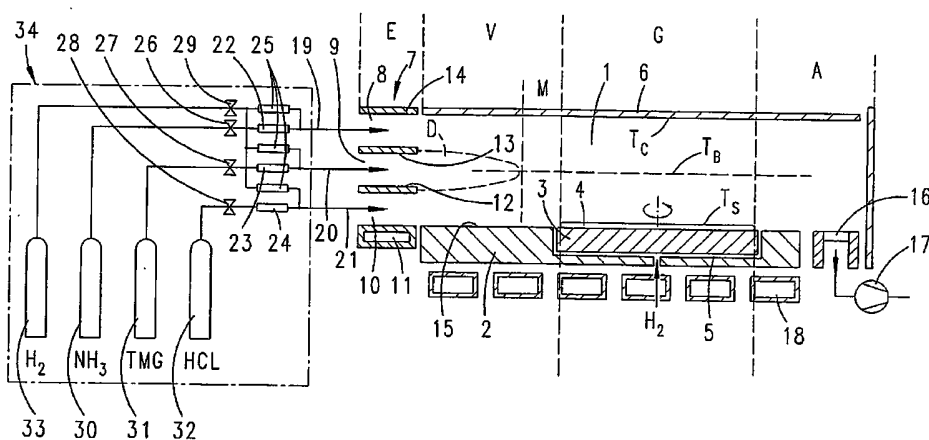
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：6 共 35 頁

(54)名稱

藉添加鹽酸以抑制寄生生長之半導體層沉積裝置與方法

(57)摘要

本發明係有關於一種將 II-VI 族或 III-V 族半導體層沉積於一或多個基板(4)上的裝置與方法，該裝置包含反應器殼體及混氣/供氣裝置(34)，該反應器殼體具有佈置於該反應器殼體內的處理室(1)、佈置於該處理室(1)內用於承載該基板(4)的基座(2)、用於加熱該基座(2)之加熱裝置(18)及進氣機構(7)，該混氣/供氣裝置具有用於該金屬有機成分之氣體源(31)、用於氫化物之氣體源(30)及用於該鹵素成分之氣體源(32)，其中，該等氣體源(30，31，32)與該進氣機構(7)相連，以便將該等氣體以彼此隔開的氣體流送入該經加熱的處理室(1)。為減弱該基板上游之基座的寄生堆積，本發明提出：該進氣機構(7)具有多個彼此隔開的進氣區(8，9，10)，其中，與該鹵素成分源(32)相連之鹵素成分進氣區(10)直接位於該處理室的一表面區段(15)的上游並最接近該表面區段。



1：處理室

2：基座

3：基板座

4：基板

5：凹槽

6：處理室頂部

7：進氣機構

8：氫化物進氣區/上進氣區

9：隔離氣體進氣區 (金屬有機成分)/中進氣區

10：鹵素成分進氣區/下進氣區

- 11：冷卻液通道
- 12：隔壁
- 13：隔壁
- 14：上壁
- 15：壁區段
- 16：排氣裝置
- 17：真空泵
- 18：射頻加熱器
- 19：氫化物進氣管
- 20：金屬有機成分進氣管
- 21：鹵素成分進氣管
- 22：氫化物質量流量控制器
- 23：金屬有機成分質量流量控制器
- 24：鹵素成分質量流量控制器
- 25：運載氣體質量流量控制器
- 26：閥門-氫化物
- 27：閥門-金屬有機成分
- 28：閥門-鹵素成分
- 29：閥門-運載氣體
- 30：氫化物源/氣體源
- 31：金屬有機成分源/氣體源
- 32：鹵素成分源/氣體源
- 33：運載氣體源/氣體源
- 34：混氣/供氣裝置
- A：排氣區
- D：擴散邊界層
- E：進氣區
- G：生長區
- M：混氣區

(21)申請案號：101113425

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 16 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/203 (2006.01)**

H01L21/67 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/18 德國

10 2011 002 146.9

(71)申請人：愛思強歐洲公司 (德國) AIXTRON SE (DE)

德國

(72)發明人：布雷恩 丹尼爾 BRIEN, DANIEL (DE)；道爾斯伯格 馬丁 DAUELSBERG, MARTIN (DE)；史特勞赫 葛哈德 卡爾 STRAUCH, GERHARD KARL (DE)；費列 德克 FAHLE, DIRK (DE)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

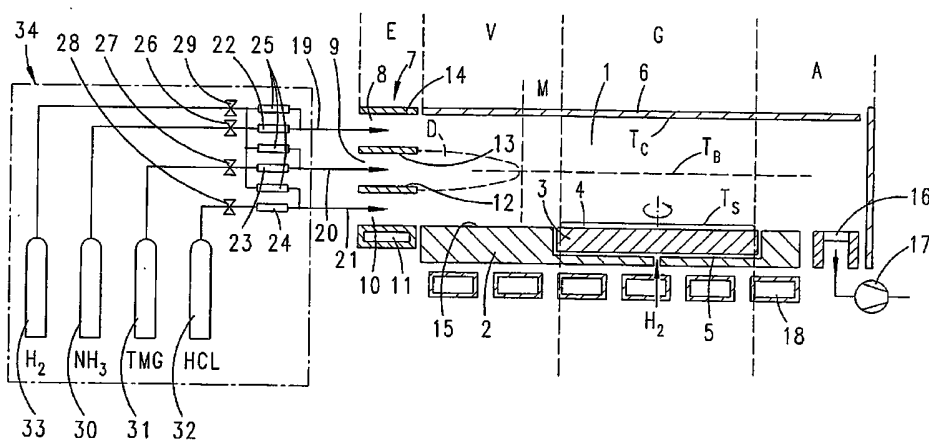
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：6 共 35 頁

(54)名稱

藉添加鹽酸以抑制寄生生長之半導體層沉積裝置與方法

(57)摘要

本發明係有關於一種將 II-VI 族或 III-V 族半導體層沉積於一或多個基板(4)上的裝置與方法，該裝置包含反應器殼體及混氣/供氣裝置(34)，該反應器殼體具有佈置於該反應器殼體內的處理室(1)、佈置於該處理室(1)內用於承載該基板(4)的基座(2)、用於加熱該基座(2)之加熱裝置(18)及進氣機構(7)，該混氣/供氣裝置具有用於該金屬有機成分之氣體源(31)、用於氫化物之氣體源(30)及用於該鹵素成分之氣體源(32)，其中，該等氣體源(30，31，32)與該進氣機構(7)相連，以便將該等氣體以彼此隔開的氣體流送入該經加熱的處理室(1)。為減弱該基板上游之基座的寄生堆積，本發明提出：該進氣機構(7)具有多個彼此隔開的進氣區(8，9，10)，其中，與該鹵素成分源(32)相連之鹵素成分進氣區(10)直接位於該處理室的一表面區段(15)的上游並最接近該表面區段。



1：處理室

2：基座

3：基板座

4：基板

5：凹槽

6：處理室頂部

7：進氣機構

8：氫化物進氣區/上進氣區

9：隔離氣體進氣區 (金屬有機成分)/中進氣區

10：鹵素成分進氣區/下進氣區

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種將 II-VI 族或 III-V 族半導體層沉積於一或多個基板上的裝置，包含反應器殼體及混氣/供氣裝置，該反應器殼體具有佈置於該反應器殼體內的處理室、佈置於該處理室內用於承載該基板的基座、用於將該基座加熱至基座溫度的加熱裝置、分配給該處理室的進氣機構以及將反應產物與運載氣體排出該處理室的排氣裝置，該進氣機構用於將形式為 V 族或 VI 族成分(特別是氫化物)、金屬有機 II 族或 III 族成分以及鹵素成分之處理氣體視情況分別連同一運載氣體送入該處理室，該混氣/供氣裝置具有用於該金屬有機成分之氣體源、用於該 V 族或 VI 族成分(特別是氫化物)之氣體源及用於該鹵素成分之氣體源，其中，該等氣體源透過具有可被控制裝置控制的閥門及質量流量控制器的輸送管與該進氣機構相連，以便將該金屬有機成分、該 V 族或 VI 族成分(特別是氫化物)及該鹵素成分以彼此隔開的氣體流量並視情況分別連同該運載氣體送入該經加熱的處理室，其中，利用對該等閥門及質量流量控制器實施控制的該控制裝置以前後相繼的處理步驟將不同成分的處理氣體送入該處理室。

本發明亦有關於一種將 II-VI 族或 III-V 族層沉積於一或多個基板上的方法，其中，在混氣/供氣裝置中提供形式為

金屬有機 II 族或 III 族成分、V 族或 VI 族成分(特別是氮化物)以及鹵素成分之處理氣體，將該至少一基板放置到處理室內的基座上，將該基座及至少一處理室壁加熱至基座溫度或壁溫度，利用進氣機構將該等處理氣體視情況連同運載氣體以彼此隔開的氣體流量送入該處理室，該金屬有機成分與該 V 族或 VI 族成分(特別是氮化物)在該處理室內的基板表面上發生熱解反應，從而在該基板上沉積一層，該鹵素成分減弱或抑制氣相中的寄生粒子形成，經由排氣裝置將反應產物視情況連同該運載氣體排出該處理室，其中，利用對該等閥門及質量流量控制器實施控制的該控制裝置以前後相繼的處理步驟將不同成分的處理氣體送入該處理室。

【先前技術】

DE 102007009145 A1 描述一種如申請專利範圍第 1 項之前言所述的裝置。此用於實施 MOCVD 法的裝置具有三個上下疊置的進氣區，不同的處理氣體可經此等進氣區進入處理室。其中，鄰接基座的進氣區輸送 NH_3 ，鄰接處理室頂部的進氣區輸送鹽酸，處於二者之間的進氣區輸送金屬有機成分。各處理氣體皆與運載氣體一起輸入。

US 7,585,769 B2 描述一種將 III-V 族半導體層沉積於反應器殼體內之基板上的裝置與方法。送入反應器殼體之處理室的處理氣體含有氮化物(如氨氣)、金屬有機成分(如三甲基鎵)及鹵素成分(如氯化氫)。此裝置具有位於基座垂直上方的進

氣機構，該基座垂直延伸並承載被相應加熱裝置加熱至處理溫度的基板。鹵素成分單獨或與其他處理氣體一同被送入處理室並在處理室內阻止或抑制在氣相中形成粒子。

US 4,961,399 A 描述一種將 III-V 族層沉積於多個基板上的裝置，此等基板圍繞旋轉對稱式處理室之中央佈置。處理室中央設有一進氣機構，其用於輸送 NH_3 、 AsH_3 或 PH_3 等氮化物。此進氣機構亦將金屬有機化合物(例如，TMGa、TMIn 或 TMAI)送入處理室。連同上述處理氣體一同進入處理室的還有運載氣體，特別是氫氣。自下而上加熱基座。可採用熱輻射、高頻耦合或其他手段實施加熱。DE 102 47 921 A1 描述一種佈置於基座下方的可用加熱器。此種 CVD 反應器上的處理室水平延伸，此反應器下方被基座限制，上方被頂板限制。

DE 10 163 394 A1、DE 10 2006 018 515 A1 及 US 2008/0132040 A1 描述一種鹽酸的應用，用於在塗層步驟完畢後對處理室進行蝕刻以及用作輸送鎵或銦的輸送氣體。

DE 10 2004 009 130 A1 描述一種 MOCVD 反應器，包含圍繞中央進氣機構旋轉對稱佈置的處理室。三甲基鎵及氮氣連同氫氣被送入處理室。該公開案亦對生長過程進行過理論上的敘述。在某個進入溫度(室溫或低於 100°C)條件下將處理氣體送入處理室。將處理室頂部的溫度保持在低於 500°C 之頂部溫度條件下。基板溫度約為 1000°C 。上述溫度可上

下浮動 50°C 至 100°C，具體視所用處理氣體或期望達到的處理效果而定。在緊挨進氣機構的前置區內對送入處理室的處理氣體及運載氣體進行加熱。主要透過熱傳導實施加熱。透過讓運載氣體接觸處理室頂部或基座來將熱量輸入氣相。基座溫度高於頂部溫度，故而形成沿流動方向進入處理室的所謂「冷指」，即處理室內對運載氣體特別是處理氣體進行加熱的空間區域。採用受熱後會分解為相應分解產物的處理氣體為處理氣體；因此，金屬有機混合物逐步經中間產品分解為金屬元素，例如，TMGa 經 DMGa 及 MMGa 分解為 Ga。氮化物的分解程度極低，故而需要在處理過程中過量提供氮化物。因此在採用 GaN 時，基板表面上 GaN 的生長率取決於 TMGa 的供應量。

根據現有認識，連接前置區之生長區係處理室內讓至少 III 族成分幾乎完全分解的區域，亦即，該區域內基本上僅存在分解產物即氣相中的金屬原子。此等分解產物自位於生長區內基板上方的體積流量朝基板表面擴散並就地完全分解，且氮化物發生化學計量分解。現有理論係利用邊界層擴散模型來描述生長。採用某種供應量(即分壓)的 III 族成分，使得分解產物以在基板表面形成晶體的方式發生熱沉積。此時之基板表面亦呈單晶態。

US 2008/0050889 提出用於測定相應處理參數之模擬運算法，其目的在於抑制噴淋式反應器中的寄生粒子形成。

DE 10 2004 009 130 A1 藉其圖 2 表明，生長區內的生長率隨流動方向遞減。可採用相應處理過程實現生長率的直線型下降。生長率下降之原因在於氣相因生長過程而持續耗竭。若用旋轉式基板座來旋轉基板，則可對此耗竭效應加以補償。

為使旋轉驅動式基板座上的基板獲得均勻層生長，則承載至少一基板之生長區內的耗竭曲線或生長率就必須大體呈直線。為此就必須對氣體流動、總氣壓及溫度等處理參數進行調節，使得生長率的最大值分佈於直接位於生長區前(即位於前置區之下游末端上)的區域內。在此情況下，生長過程中在基座表面上之直接位於生長區前的區域會發生寄生層生長。此種層生長方式至少具有兩項缺點。一是基座表面上之位於前置區下游的區域內的分解產物無法應用於真正意義上的層生長，從而導致氣相耗竭。另一方面，寄生沉積會意外釋放之前所沉積的材料並產生意外瞬態。特別是在需要以上下相疊的方式沉積多個不同成分及不同摻雜的層時，上述方式尤為不利。此方式之另一缺點在於，會在生長區內形成氣相中的粒子，產生此種粒子的原因在於處理室中的氣體流，此種狀況對層生長無所裨益。

“High growth rate process in a SiC horizontal CVD reactor using HCl”, Microelectronic Engineering 83 (2006) 48 - 50 一文的作者描述了鹽酸在抑制矽成核方面的作用。

“Effect of HCl addition on gas-phase and surface reactions during homoepi-taxial growth of SiC at low temperatures “, Journal of applied physics 104, 053517 (2008) 一文的作者同樣描述了添加鹽酸流量對沉積含矽層的作用。

“Prevention of In droplets formation by HCl addition during metal organic vapor phase epitaxy of InN” , Applied physics letters 90, 161126 (2007)” 一文的作者描述了 Cl(特別是鹽酸)在採用 NH_3 及 TMIIn 為處理氣體的晶體沉積過程中的作用。

【發明內容】

本發明之目的在於採取措施以減輕基板上游之基座的寄生堆積。

本發明用以達成上述目的之解決方案為本發明的申請專利範圍，其中，該進氣機構具有至少兩彼此隔開之進氣區，其中，與鹵素成分源相連之鹵素成分進氣區以某種方式鄰接該處理室之經加熱的表面區段並佈置於其上游，使得在未送入鹵素成分的情況下會發生寄生生長的位置上減輕此生長，較佳在該表面區段的至少一分區上完全抑制此生長。該進氣機構視情況可具有冷卻裝置及兩、較佳三個彼此隔開進氣區，其中，在一連接 V 族或 VI 族成分的氣體源(較佳鹵化物源)之 V 族或 VI 族進氣區與一連接該鹵素成分源之鹵素成分進氣區之間另設一隔離氣體進氣區，該隔離氣體進氣

區既不連接該 V 族或 VI 族成分的氣體源(較佳氫化物源)亦不連接該鹵素成分源,該隔離氣體進氣區抑或在鹵素成分進入該處理室過程中無法連接任一上述氣體源。此外,該隔離氣體進氣區還連接或可連接該金屬有機成分的氣體源。此時,該裝置共具有至少三個彼此隔開的進氣區,其中,該三進氣區中的每個僅供該三氣體成分中的唯一一個(視情況連同運載氣體)輸入該處理室。亦可從另一位置將該鹵素成分送入該處理室,舉例而言,該基座的凹槽內可嵌有相應基板座,該等基板座承載於氣墊上並受到氣體流的旋轉驅動。可將該鹵素成分混入該氣體流。該基座亦可承載一底板,其就流動方向而言位於該等基板座前且佈置於可將具有鹽酸的氣體排出的排出口中。用冷卻裝置將該進氣機構冷卻至低於該等處理氣體之分解溫度的進氣溫度。該處理氣體經由(較佳)沿水平方向穿流之裝置之垂直疊置的進氣區進入該處理室。其中,該處理氣體沿水平方向流經一可混合該等處理氣體之前置區。氫化物與鹵素成分在垂直間隔一定距離的不同平面上進入該處理室,故而鹵素成分與氫化物唯有在與該進氣區間隔一定水平距離的下游前置區內方能相遇。該鹵素成分以與其他處理氣體隔開的方式在該基座上方(即處於最下方氣體層的方式)流入該處理室,故而最下方氣體層中的鹵素成分濃度在該基座上方最高。因此,該鹵素成分在該前置區內起到一定蝕刻作用。此外,該基座上方之氣相內可能形

成包含該揮發性鹵素成分的金屬鹵素成分或該金屬有機成分之分解產物的化合物。該前置區受到穿流時，該氫化物與該鹵素成分相互擴散。該等氣體在相遇的位置上就已經過加熱，因此，此時之氣體溫度高於氫化物與鹵素成分進行反應並產生固體的反應溫度。作為替代或補充方案，該鹵素成分與該氫化物初次接觸的位置處於加合物形成區內，即位於該處理室內的某個區域內，其氣體溫度處於加合物形成溫度範圍內。此種加合物特定言之藉由氮氣與 TMGa、TMAI 或 TMIIn 之分解產物形成。根據該裝置的一種較佳實施方案，該用於 V 族或 VI 族成分的進氣區直接位於該處理室頂部下方。該處理室頂部及該基座皆與該受冷卻之進氣機構熱絕緣。該處理室頂部可受到主動加熱，為此，該處理室頂部設有專門加熱裝置。該處理室頂部亦可僅受到被動加熱。此時，用一加熱裝置(例如水冷式射頻線圈)加熱該基座，同時輻射出熱量從而加熱該處理室頂部。該進氣機構可佈置於採用旋轉對稱結構之行星式反應器的中央。該基座設有多個行星狀圍繞該進氣機構的圓盤狀基板座，該等基板座承載一或多個基板並在生長過程中圍繞其軸線旋轉。該自上而下供氣的進氣機構位於該處理室中央。該進氣機構被亦可採用旋轉驅動的基座環形圍繞。該基座具有多個凹槽，每個凹槽內嵌有一基板座，該基板座以承載於一氣墊上的方式進行旋轉。由一針對性氣體流實施旋轉驅動。該基板座可承載一或多個

基板。層生長過程中，該處理氣體自該進氣機構沿徑向進入該前置區，其中，該鹵素成分從該最下方平面進入該處理室，從而用相對較高的鹵素成分濃度施加於位於該鹵素成分進氣區下游之經加熱的基座表面。不存在鹵素成分的情況下，該基板座之前置區會堆積有該等處理氣體之分解產物，特別是 TMGa、TMAI 或 TMIIn 之分解產物，而透過將鹵素成分針對性送至(尤佳呈)環形前置區之接近表面的區域便可減輕該寄生生長。該鹵素成分較佳為氫鹵素成分，尤佳為鹽酸。亦可採用氣態鹵素，例如 Cl_2 。該 V 族成分較佳為氮、磷或銻。在某種過程參數條件下，亦即，在某種處理氣體分壓、某種基座溫度、某種總氣體流量及某種總壓下實施本發明的方法，其中，在未送入鹵素成分的情況下在該基板上游之處理室之前置區的該經加熱表面區段上會發生寄生生長，透過在該表面區段上送入鹵素成分會抑制該寄生生長。用於抑制該基板上游之寄生生長而送入的鹵素成分(特別是鹽酸)量大於抑制氣相中的寄生成核過程所必要的量。如此便可(例如)使送入該處理室之鹵素成分與 III 族成分的莫耳比達到不高於 70% 的水平。亦可採用更大的莫耳比，例如使鹽酸流量與 TMGa 流量的莫耳比達到 1:1 乃至 2:1。採用後一參數集時，鹽酸供應過量。為抑制鹵素成分與 V 族成分發生非期望相互作用，在該 V 族成分進氣區與該鹵素成分進氣區之間送入較大隔離氣體流量。作為替代或補充方案，

該隔離氣體進氣區亦可具有更高的高度，從而減輕鹽酸朝氯化物的擴散作用。

【實施方式】

下面參照附圖對本發明進行詳細說明。

圖 1 所示混氣/供氣裝置 34 具有氯化物源 30，其在本實施例中係指氮源。該混氣/供氣裝置另具金屬有機成分源 31，本實施例中的金屬有機成分係指三甲基鎂。另設鹵素成分之鹵素成分源 32，本實施例中的鹵素成分係指鹽酸。混氣/供氣裝置 34 還具有運載氣體源 33，此處之運載氣體係指氮氣。

氣體源 30、31、32、33 皆實施為貯氣槽。亦可為貯氣瓶或起泡器。每個氣體源 30、31、32 皆連接一可被閥門 26、27、28、29 關閉的排氣管，該等閥門皆可被未繪示控制裝置通斷。閥門 26、27、28、29 下游設有用以對運載氣體流以及對氯化物、金屬有機成分或鹵素成分的流動進行調節的質量流量控制器 22、23、24、25。質量流量控制器 24 用於對鹵素成分氣體流進行調節，用該運載氣體流稀釋該鹵素成分氣體流，經由進氣機構 7 之鹵素成分進氣區 10 之鹵素成分進氣管 21 送入該鹵素成分氣體流。質量流量控制器 23 用於對(例如)被源於起泡器的運載氣體所輸送的金屬有機成分的質量流量進行調節。質量流量控制器 25 用於對上述氣體流進行稀釋並經金屬有機成分進氣管 20 通向金屬有機成分進氣區 9。金屬有機成分進氣區 9 構成隔離氣體進氣區。

質量流量控制器 22 用於對氫化物質量流量進行調節，同樣用運載氣體流量稀釋該質量流量並可經氫化物進氣區 8 之氫化物進氣管 19 送入該質量流量。

就流動方向而言位於金屬有機成分進氣區 9 上游的金屬有機成分進氣管 20 上以某種方式設置閥門 27 及質量流量控制器 23，使得在經由鹵素成分進氣區 10 輸送鹵素成分過程中，源於鹵素成分源 32 的鹵素成分或源於氫化物源 30 的氫化物無法穿過金屬有機成分進氣區 9。位於氫化物進氣區 8 上游之氫化物進氣管 19 及位於鹵素成分進氣區 10 上游之鹵素成分進氣管 21 採用某種方案，使得源於氣體源 30 的氫化物及源於氣體源 32 的鹵素成分皆無法進入隔離氣體進氣區 9，唯有隔離氣體方可流經隔離氣體進氣區 9，該隔離氣體為惰性氣體，即運載氣體以及金屬有機成分。

上述進氣區 8、9、10 皆屬於一進氣機構且垂直疊置(參閱 DE 10 2004 009 130 A1。該進氣機構 7 經過冷卻處理。該進氣機構 7 具有隔壁 12、13、上壁 14 及實施為冷卻液通道 11 之下壁。較佳所有隔壁 12、13、14 皆為液冷式且具有冷卻液通道。進氣機構 7 構成進氣區 E。可利用冷卻水將進氣機構 7 保持在低於 250°C 或 300°C 的溫度水平上。

該等垂直層狀疊置的進氣區 8、9、10 之水平延伸度上連接有處理室 1，該處理室之底部由基座 2 構成，頂部 6 平行於基座 2。在此情況下，該三疊置進氣區 8、9、10 皆在處

理室 1 的整個高度上延伸，其中，鹵素成分進氣區 10 緊挨處理室底部，氫化物進氣區 8 緊挨處理室 1 頂部 6，隔離氣體進氣區 9 則位於其間。該等疊置進氣區 8、9、10 的高度值可以相同。亦可不同。處理室高度約為 20 mm 時，氫化物進氣區 8、隔離氣體進氣區 9 及鹵素成分進氣區 10 之高度比可為 1:2:1。亦可採用 1:3:1 的高度比。

進氣區 E 沿流動方向連接有前置區 V。前置區 V 在基座 2 之經加熱的壁區段 15 上延伸。利用射頻加熱器 18 加熱基座 2，該射頻加熱器實施為佈置於基座 2 下方之水冷式感應線圈。藉此來在由石墨或另一傳導材料製成的基座 2 中產生渦流從而為基座 2 加熱。根據具體處理步驟將基座 2 加熱至不同溫度，舉例而言，沉積晶種層 GaN/AlN 時加熱至 550°C，沉積 n 型 GaN 層及 AlGaIn 層時加熱至 1050°C，沉積 p 型 GaN 層時加熱至 900°C，沉積 InGaIn 層時加熱至 750°C，沉積 AlGaIn 層時加熱至 1050°C，沉積光電子用途的層時加熱至 1400°C。位於基座 2 對面之頂壁 6 的溫度約低 200°C。

前置區 V 下游設有生長區 G，生長區內設有一或多個基板座 3。圖 1 之剖視圖僅顯示一圓盤狀基板座 3，該基板座嵌在基座 2 的凹槽 5 內並承載於一氣墊上，該基板座在實施該方法的過程中進行旋轉。基板座 3 承載一待塗佈基板 4，其基板溫度 T_s 通常可設置於 900°C 至 1100°C 之間。該高溫基板座 2 將處理室 1 加熱至溫度 T_c 。處理室 1 中央的氣體

溫度 T_B 介於處理室頂部溫度 T_C 與基板溫度 T_S 之間。

生長區 G 連接有排氣區 A，該排氣區內設有排氣裝置 16，該排氣裝置連接真空泵 17 以便將處理室內的總氣壓調節至數毫巴與大氣壓力之間。

圖 1 所示處理室具有圓盤狀基座 2，其以同心的方式包圍同樣呈圓對稱的進氣機構 7。

隔壁 12、13 間的垂直距離規定了金屬有機成分進氣區 9 的高度，採用相應垂直距離以便產生圖 1 中虛線所示的擴散邊界層 D。擴散邊界層 D 表示前置區 V 內源於鹵素成分進氣區 10 之鹵素成分向上朝氫化物流量進行擴散以及經由氫化物進氣區 8 所輸入的氫化物向下朝鹵素成分進行擴散所達到的邊界。其中，該等氫化物及鹵素成分擴散進入隔離氣體流量並經由隔離氣體進氣區 9 進入處理室。因此，佈置於氫化物進氣區 8 與鹵素成分進氣區 10 之間的進氣區 9 構成隔離氣體進氣區，亦有金屬有機成分及運載氣體經該隔離氣體進氣區進入處理室。

僅予定性顯示的上擴散邊界層 D 與下擴散邊界層 D 在前置區 V 的某個區域 M 相遇，其中，大氣壓力下的氣體溫度 T_B 大於 338°C ，且 NH_3 與鹽酸不再反應形成氯化銨。該處理室內的總壓有所下降時，該氣體溫度亦會下降，例如當總壓降至 10 mbar 時，氣體溫度降至 220°C 。

圖 2 為基座溫度 T_S 、大致處於處理室垂直中心之氣體的

溫度 T_B 以及處理室頂部溫度 T_C 各自在處理氣體流動方向上的溫度走向。顯然，該氣體溫度在前置區 V 內最低。故而在該前置區之大致中央位置形成冷指。冷指末端(即鹵素成分與氫化物接觸的區域)在不存在鹵素成分且採用氮氣與 TMGa 的情況下形成加合物。該等加合物形成可產生粒子的成核晶種，該等成核晶種在不存在鹵素成分的情況下結合大量 III 族金屬原子從而影響層生長。鹵素成分以與氫化物空間隔開的方式進入，故而鹵素成分就工藝技術而言射入位於區域 M 內的加合物形成體積。用鹵素成分對該加合物形成體積進行摻雜，其中，使鹽酸的總氣體量達到最大 250 ppm 抑或使進入處理室的鹽酸流量低於金屬有機成分氣體流量的 10% 即可。

如圖 2 所示，基座 2 的溫度 T_S 在前置區 V 的區域內直線上升、在生長區 G 的區域內大致恆定並在排氣區的區域內重新下降。輻射加熱之處理室頂部 6 的溫度 T_C 同樣在前置區 V 的區域內持續上升、在生長區 G 的區域內保持恆定並在排氣區 A 的區域內重新下降。氣體溫度 T_B 的走向與溫度 T_S 及 T_C 大致相同。但其在前置區 V 內的斜度大於處理室頂部 6 的溫度 T_C 。該氣體溫度自區域 M 開始方超過處理室頂部溫度 T_C 。

圖 3 為生長率在流動方向上的定性走向，其中，實線表示未添加鹽酸，虛線表示添加了鹽酸，生長率曲線的走向與氣

相中 II 族或 III 族成分金屬之分壓的走向大體一致。如圖所示，未添加鹽酸時生長率 r 的最大值位於前置區 V 之直接位於生長區 G 上游的區域(即混氣區 M)內。未添加鹽酸時生長率 r 或金屬成分之耗竭曲線在生長區 G 內並非呈直線，當基板在沉積過程中旋轉時，此點導致不均勻生長現象。基板邊緣區域的層厚大於基板中央。

送入鹵素成分後，基座 2 之高溫壁區段 15 之上表面上方會形成相對較高的鹵素成分濃度。該等鹵素成分(如鹽酸)可發揮表面蝕刻的作用，從而減弱高溫前置區 15 中的寄生生長。生長率的最大值沿流動方向向下位移。同時也使耗竭曲線呈直線。此種直線走向亦與添加鹽酸對加合物形成之抑制作用有關。

往加合物形成區域送入低量鹵素成分(如鹽酸)後，反應器便可用相對較小的氣體流量工作，如此便可使處理氣體停留於處理室 1 內的平均停留時間達到 1.5 秒以上。同時，生長區 G 在流動方向上的長度亦可大於 150 mm。特別是 III 族成分之氣相耗竭在生長區 G 之上述長度範圍內直線下降，於是便可利用基板 4 的旋轉沉積均勻層厚的層。

由於粒子形成受到削弱，前置區 V 下游之生長率亦得以提高。根據本發明，鹽酸在鹵素成分具有極低分壓的情況下即可發揮作用，亦即，在鹵素成分不會對加合物形成產生任何影響的過程參數集條件下即可發揮作用。在此較低的鹽酸

分壓條件下，添加鹽酸不會對生長區內耗竭曲線的走向產生任何影響。

第一實驗係在基板溫度 T_s 為 1050°C 、處理室頂部溫度 T_c 為 900°C 且在相同的氫氣運載氣體量條件下沉積氮化鎵。停留時間分別為 0.58 秒、1.01 秒及 1.52 秒。藉由 4 英吋藍寶石基板上的生長率來量測徑向耗竭。不添加鹽酸且停留時間較長時，耗竭曲線的走向極其不規則且在生長區 G 中央就下降至三分之一以下。添加僅 2 sccm 鹽酸後，所有三個停留時間下的耗竭曲線大體吻合。因此，鹽酸/TMGa 之莫耳比為 2%時便足以將耗竭曲線線性化。鹽酸與 TMGa 的莫耳比約為 5%至 7%時效果最佳。

第二實驗係沉積氮化鋁而非氮化鎵。採用 TMAI 為 III 族成分。TMAI 針對 NH_3 的反應性遠高於 TMGa。且其加合物非常穩定。此處同樣用 4 英吋藍寶石基板來沉積氮化鋁，但採用的基板溫度為 1200°C ，處理室頂部溫度約為 1100°C ，且在相同的氫氣運載氣體量條件下實施沉積。處理氣體在處理室內的停留時間分別為 0.08 秒及 0.33 秒。從第二實驗亦可看出，不添加鹽酸且停留時間較長時，耗竭曲線驟然下降。添加鹽酸且生長時間較長時，耗竭曲線呈直線。

根據一種實施方案，氮化物進氣區之高度為 5 mm，隔離氣體進氣區 9 之高度為 10 mm，鹵素成分進氣區 10 之高度為 5 mm，經由上進氣區 8 輸入 16.6 slm 的 NH_3 ，經由中進

氣區 9 輸入 31 slm 的 H_2 及 6 slm 的 N_2 ，經由下進氣區 10 輸入 16.8 slm 的 H_2 。其中，出於流量穩定性考慮，氣體流量分配狀況大體對應於該等進氣區 8、9、10 之高度分佈，從而將各進氣平面間的氣體流速保持於大體相等的水平上。各氣體流速、各脈衝流密度 ($\rho \cdot v$) 或各雷諾數 ($\rho \cdot v \cdot H / \mu$) 的最大失配例如可為 1:1.5、1:2 或 1:3。下進氣區 10 還可輸入鹽酸，其中，鹽酸流量最大為另經由中進氣區 9 輸入之純金屬有機成分之流量的十分之一。調整處理室大小時需要將常數 $\frac{U \cdot H^2}{D \cdot R}$ 保持恆定，其中，U 表示相同壓力條件下所有三個進氣區內的平均氣體流速，H 表示中進氣區的高度，R 表示進氣機構 7 半徑，D 表示氣體混合物中處理氣體的擴散係數。藉此可產生以下應用實例：若中進氣區的高度提高一倍，則可將氣體流速增至四倍。若進氣機構 7 的直徑提高一倍，則必須將中進氣區的高度 H 增至 1.4 倍。亦可將流動速度增至四倍。

亦可將鹵素成分(特別鹽酸)連同金屬有機成分一起經由共用進氣區送入該處理室。亦可將金屬有機成分與氫化物混合在一起並經由共用進氣區送入該處理室。

該處理室的直徑可為 365 mm，高度可為 20 mm。進氣區 8、9、10 的平均高度為 10 mm，抑或在上限範圍內決定其比例。進氣區 E 的半徑不高於約 22 mm。該前置區位於 22 mm 至 75 mm 的徑向區域內。生長區 G 位於 75 mm 至 175 mm

的徑向區域內。排氣區 A 位於生長區 G 徑向外部。穿過該處理室的總氣體流量介於 70 slm 及 90 slm 之間。在 50 mbar 至 900 mbar 壓力範圍內實施生長過程。總壓例如為 400 mbar 時，氮氣分壓可為 95 mbar 且 TMGa 分壓為 0.073 mbar 至 0.76 mbar。生長率在不添加鹽酸且 TMGa 分壓約為 0.255 mbar 的情況下達到飽和。添加鹽酸後生長率可升至 10 $\mu\text{m/h}$ 以上。在 5% 莫耳比的鹽酸:TMGa 且 TMGa 分壓為 0.35 mbar 的情況下，生長率為 13.8 $\mu\text{m/h}$ ，TMGa 分壓為 0.76 mbar 的情況下，生長率為 26.5 $\mu\text{m/h}$ 。

採用 10×2 設置後運用以下參數集取得了比先前技術更佳的結果：

總壓=600 mbar， $p(\text{NH}_3)=142.5$ mbar，TMGa 分壓為 0.04 mbar 至 0.82 mbar(相當於 $2.13\text{E-}4$ 至 $4.3\text{E-}3$ mol/min)。

總壓=800 mbar， $p(\text{NH}_3)=190$ mbar，TMGa 分壓為 0.054 mbar 至 1.09 mbar(相當於 $2.13\text{E-}4$ 至 $4.3\text{E-}3$ mol/min)。

總壓=900 mbar， $p(\text{NH}_3)=214$ mbar，TMGa 分壓為 0.06 mbar 至 1.23 mbar(相當於 $2.13\text{E-}4$ 至 $4.3\text{E-}3$ mol/min)。

圖 4 為一基座的俯視圖，圍繞其中央進氣機構 7 以同一徑向距離 V 佈置有多個基板座 3，每個基板座皆承載一基板。C 表示一堆積區，其徑向寬度與鹽酸的送入量相關。在沉積氮化鎵的實驗中，將該基座加熱至 1080°C 且將該處理室頂部加熱至 830°C。該等基板上測得的表面溫度為 1065°C。該

處理室內的總壓為 400 mbar 時，經由進氣機構送入 82 slm(標準升/分鐘)的總氣體流量。其中，TMGa 流量約為 0.6 mmol/min。V 族成分與 III 族成分間的莫耳比為 1244。故而 NH_3 流量為 16.6 slm。生長率為 $2\text{ }\mu\text{m/h}$ 時，採用共兩小時以在基板上沉積層。在不添加以及添加不同量鹽酸的條件下進行實驗。當在基座 2 表面上發生寄生生長時，添加的鹽酸量愈大，圖 4 所示區域 C 的寬度愈小。前置區 V 之寬度為 7.5 cm 時，區域 C 在不添加鹽酸情況下的寬度為 50 mm。添加 1 sccm(標準毫升/分鐘)的鹽酸可將區域寬度 C 降至 4.5 cm，添加 3 sccm 則降至 3 cm，添加 9 sccm 則降至 1 cm。就圖 4 而言，HCl 流量愈大，點劃線便愈接近虛線。

圖 5 為送入 HCl 對前置區之相應區段之徑向寬度的影響，該前置區在沉積過程中發生寄生生長。該區域在不添加鹽酸時的寬度為 75 mm，該寬度隨鹽酸送入量的增加而變窄。該寬度減小一半以上。

圖 6 為在沉積過程中不發生旋轉之基板上所測得的幾何層厚。由於氣相耗竭，生長率隨進氣機構之間距增大而降低。所有四次實驗中的生長率均直線下降。可藉由基板座進行旋轉來對此加以補償。唯有採用最大鹽酸送入量的實驗所產生的曲線 d 表明，添加鹽酸對生長起到了減弱作用。

所有已揭示特徵(自身即)為發明本質所在。故本申請之揭示內容亦包含相關/所附優先權檔案(在先申請副本)所揭示

之全部內容，該等檔案所述特徵亦一併納入本申請之申請專利範圍。附屬項採用可選並列措辭對本發明針對先前技術之改良方案的特徵予以說明，其目的主要在於在該等請求項基礎上進行分案申請。

【圖式簡單說明】

圖 1 為佈置於未繪示反應器殼體內之處理室的剖視圖，處理氣體沿水平方向穿過該處理室，另設一混氣/供氣裝置，該混氣/供氣裝置中僅顯示用於闡述本發明的主要元件；

圖 2 為處理室內就流動方向而言三個不同位置上的溫度剖面；

圖 3 中的實線表示未在流動方向上添加鹽酸時的生長率走向，虛線則表示添加了鹽酸；

圖 4 為設有中央進氣機構之水平室反應器之基座的俯視圖，其中，虛線表示前置區 V，點劃線與虛線間的區域表示發生寄生堆積的區域 C；

圖 5 為添加鹽酸以及鹽酸與 TMGa 流量之莫耳流量比對發生寄生堆積的區域中的參數所起的減輕作用；及

圖 6 為基板上的生長率與進氣機構之間距間的關聯。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|-----|
| 1 | 處理室 |
| 2 | 基座 |
| 3 | 基板座 |

- 4 基板
- 5 凹槽
- 6 處理室頂部
- 7 進氣機構
- 8 氮化物進氣區/上進氣區
- 9 隔離氣體進氣區(金屬有機成分)/中進氣區
- 10 鹵素成分進氣區/下進氣區
- 11 冷卻液通道
- 12 隔壁
- 13 隔壁
- 14 上壁
- 15 壁區段
- 16 排氣裝置
- 17 真空泵
- 18 射頻加熱器
- 19 氮化物進氣管
- 20 金屬有機成分進氣管
- 21 鹵素成分進氣管
- 22 氮化物質量流量控制器
- 23 金屬有機成分質量流量控制器
- 24 鹵素成分質量流量控制器
- 25 運載氣體質量流量控制器

26	閥門-氫化物
27	閥門-金屬有機成分
28	閥門-鹵素成分
29	閥門-運載氣體
30	氫化物源/氣體源
31	金屬有機成分源/氣體源
32	鹵素成分源/氣體源
33	運載氣體源/氣體源
34	混氣/供氣裝置
A	排氣區
D	擴散邊界層
E	進氣區
G	生長區
M	混氣區
V	前置區

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101113425

※申請日：101/04/16

※IPC 分類：H01L 21/203 (2006.01)
H01L 21/67 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

藉添加鹽酸以抑制寄生生長之半導體層沉積裝置與方法

二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種將 II-VI 族或 III-V 族半導體層沉積於一或多個基板(4)上的裝置與方法，該裝置包含反應器殼體及混氣/供氣裝置(34)，該反應器殼體具有佈置於該反應器殼體內的處理室(1)、佈置於該處理室(1)內用於承載該基板(4)的基座(2)、用於加熱該基座(2)之加熱裝置(18)及進氣機構(7)，該混氣/供氣裝置具有用於該金屬有機成分之氣體源(31)、用於氫化物之氣體源(30)及用於該鹵素成分之氣體源(32)，其中，該等氣體源(30, 31, 32)與該進氣機構(7)相連，以便將該等氣體以彼此隔開的氣體流送入該經加熱的處理室(1)。為減弱該基板上游之基座的寄生堆積，本發明提出：該進氣機構(7)具有多個彼此隔開的進氣區(8, 9, 10)，其中，與該鹵素成分源(32)相連之鹵素成分進氣區(10)直接位於該處理室的一表面區段(15)的上游並最接近該表面區段。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種將 II-VI 族或 III-V 族半導體層沉積於一或多個基板(4)上的裝置，包含反應器殼體及混氣/供氣裝置(34)，該反應器殼體具有佈置於該反應器殼體內的處理室(1)、佈置於該處理室(1)內沿水平方向延伸且用於承載該基板(4)的基座(2)、用於將該基座(2)加熱至基座溫度(T_s)的加熱裝置(18)、分配給該處理室(1)的進氣機構(7)以及將反應產物與運載氣體排出該處理室(1)的排氣裝置(16)，該進氣機構用於將形式為 V 族或 VI 族成分特別是氫化物、金屬有機 II 族或 III 族成分以及鹵素成分之處理氣體視情況分別連同一運載氣體送入該處理室，該混氣/供氣裝置具有用於該金屬有機成分之氣體源(31)、用於該 V 族或 VI 族成分特別是氫化物之氣體源(30)及用於該鹵素成分之氣體源(32)，其中，該等氣體源(30, 31, 32)透過具有可被控制裝置控制的閥門(26, 27, 28)及質量流量控制器(22, 23, 24)的輸送管(19, 20, 21)與該進氣機構(7)相連，以便將該金屬有機成分、該 V 族或 VI 族成分特別是氫化物及該鹵素成分以彼此隔開的氣體流並視情況分別連同該運載氣體送入該經加熱的處理室(1)，該進氣機構(7)具有多個彼此隔開的進氣區(8, 9, 10)，與該鹵素成分源(32)相連之鹵素成分進氣區(10)直接位於該處理室的一表面區段(15)上游，其特徵在於，

該鹵素成分進氣區(10)係最接近該基座(2)之位於該前置

區(V)內的表面區段(15)的進氣區。

2.如申請專利範圍第1項之裝置，其中，

該等進氣區(8, 9, 10)係垂直疊置且最下方的鹵素成分進氣區(10)最接近該基座(2)。

3.如申請專利範圍第2項之裝置，其中，

與該金屬有機成分之氣體源(31)管道相連的金屬有機成分進氣區(9)位於該鹵素成分進氣區(10)上方，再往上為該處理室頂部(6)之與該V族或VI族成分之氣體源(30)相連的V族進氣區(8)。

4.如申請專利範圍第1項之裝置，其中，

該進氣機構(7)具有冷卻裝置(11)，該冷卻裝置可將該進氣機構冷卻至低於該等處理氣體之分解溫度的進氣溫度。

5.如申請專利範圍第3項之裝置，其中，平行於該基座(2)延伸的處理室頂部。

6.一種將II-VI族或III-V族層沉積於一或多個基板(4)上的方法，特定言之採用前述申請專利範圍中任一項之裝置，其中，在混氣/供氣裝置(34)中提供形式為金屬有機II族或III族成分、V族或VI族成分特別是氮化物以及鹵素成分之處理氣體，將該至少一基板(4)放置到處理室(1)內的基座(2)上，將該基座(2)及至少一處理室壁(6)加熱至基座溫度(T_s)或壁溫度(T_c)，利用進氣機構(9)將該等處理氣體視情況連同運載氣體以彼此隔開的氣體流量送入該處理室(1)，該金屬

有機成分與該 V 族或 VI 族成分特別是氮化物在該處理室內的基板表面上發生熱解反應，從而在該基板(4)上沉積一層，該鹵素成分減弱或抑制氣相中的寄生粒子形成，經由排氣裝置(16)將反應產物視情況連同該運載氣體排出該處理室，其特徵在於，

經由至少兩空間隔開的進氣區(8, 9, 10)將該等處理氣體送入該處理室，其中一進氣區為鹵素成分進氣區(10)，經由該鹵素成分進氣區以直接處於該基座(2)的一經加熱表面區段(15)上游的方式將該鹵素成分送入該處理室(1)。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，

在某種過程參數條件下，亦即，在該 V 族或 VI 族成分及該 II 族或 III 族成分的某種分壓、某種基座溫度(T_s)、某種總氣體流量及某種總壓下實施該方法，其中，在未送入鹵素成分的情況下在該基板(4)上游之處理室(1)之前置區(V)的該經加熱表面區段(15)上會發生寄生生長，透過送入該鹵素成分會減弱或抑制該寄生生長。

8.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，

將該鹵素成分，較佳氯化氫，以直接位於該水平延伸之基座(2)上方的方式送入該處理室(1)。

9.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，

該鹵素成分對該寄生生長所起到的減弱或抑制作用主要限於位於承載該基板(4)之生長區(G)上游的前置區(V)。

10.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，

將該鹵素成分以與該氫化物空間隔開的方式送入該處理室(1)，使得該鹵素成分與該氫化物唯有在該金屬有機成分之生長率及分解率達到最大值的流動區段內方能接觸。

11.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，

在某種過程參數條件下，亦即，在該 V 族或 VI 族成分及該 II 族或 III 族成分的某種分壓、某種基座溫度(T_s)、某種總氣體流量及某種總壓下實施該方法，其中，在未送入鹵素成分的情況下在該基板(4)上游之處理室(1)之前置區(V)的該經加熱表面區段(15)上會發生寄生生長。

12.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，

送入該處理室之該鹵素成分之莫耳流量與送入該處理室之該 II 族或 III 族成分之莫耳流量的比例不高於 1:2，不高於 7:10，不高於 1:1 或不高於 2:1。

八、圖式：

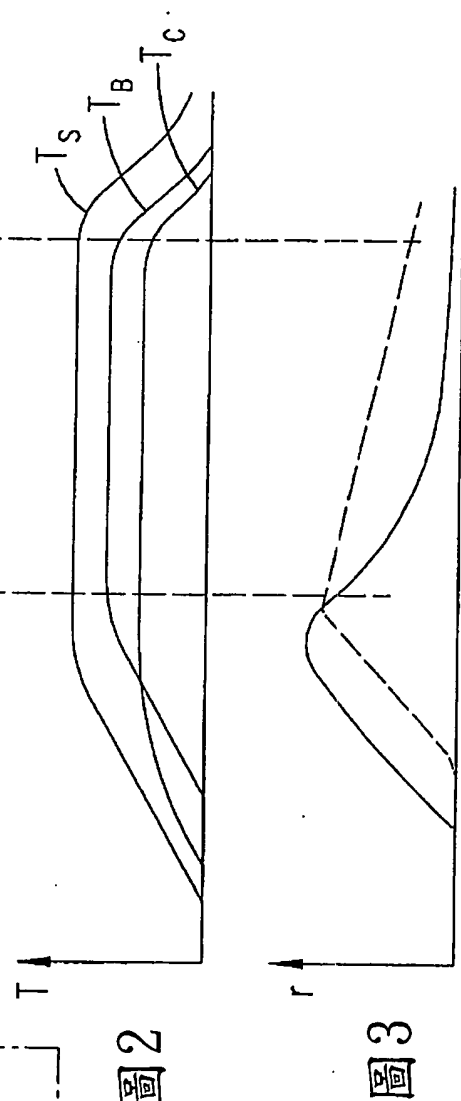
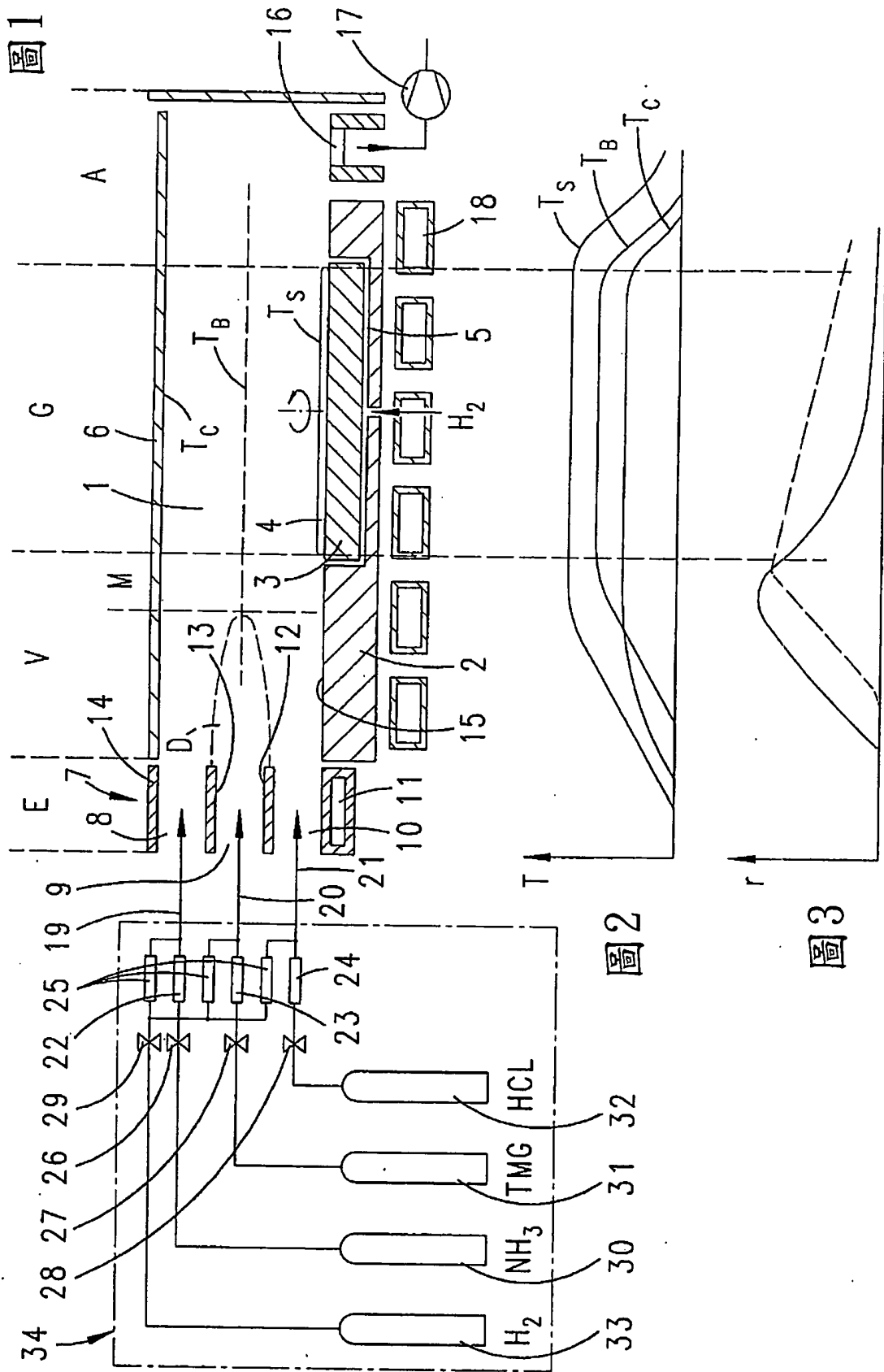


圖3

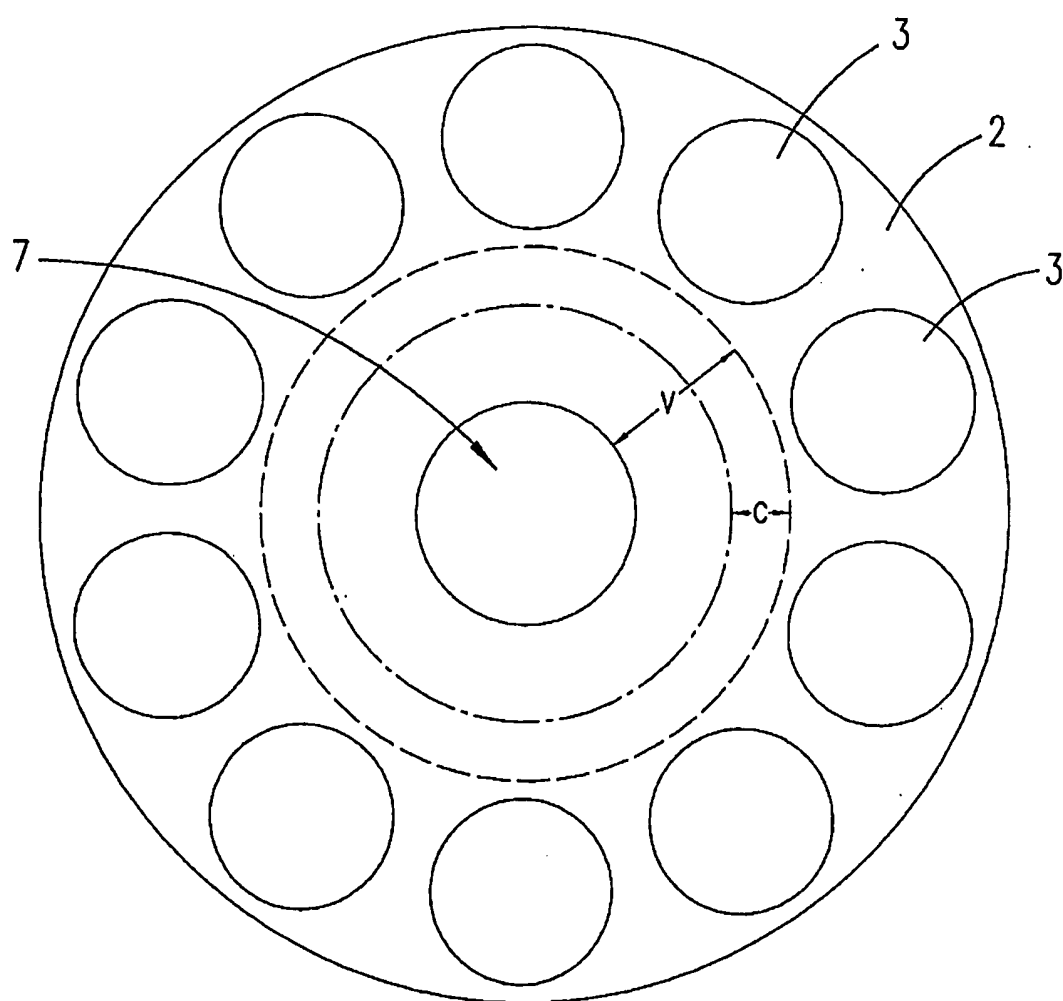


圖4

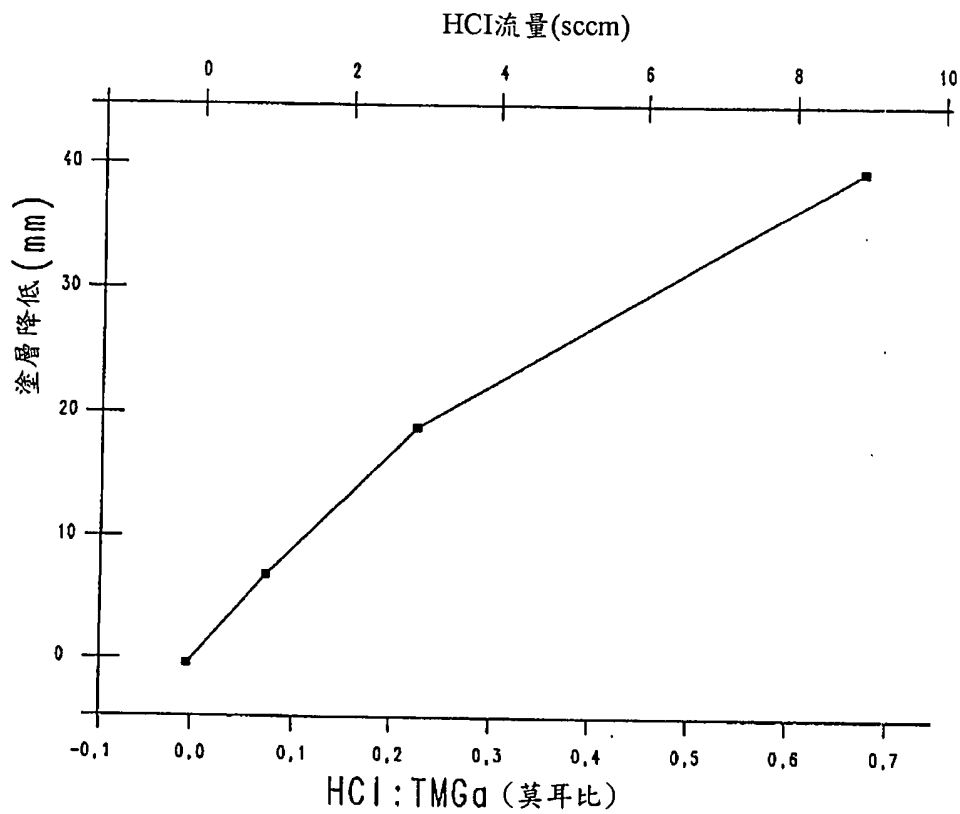


圖5

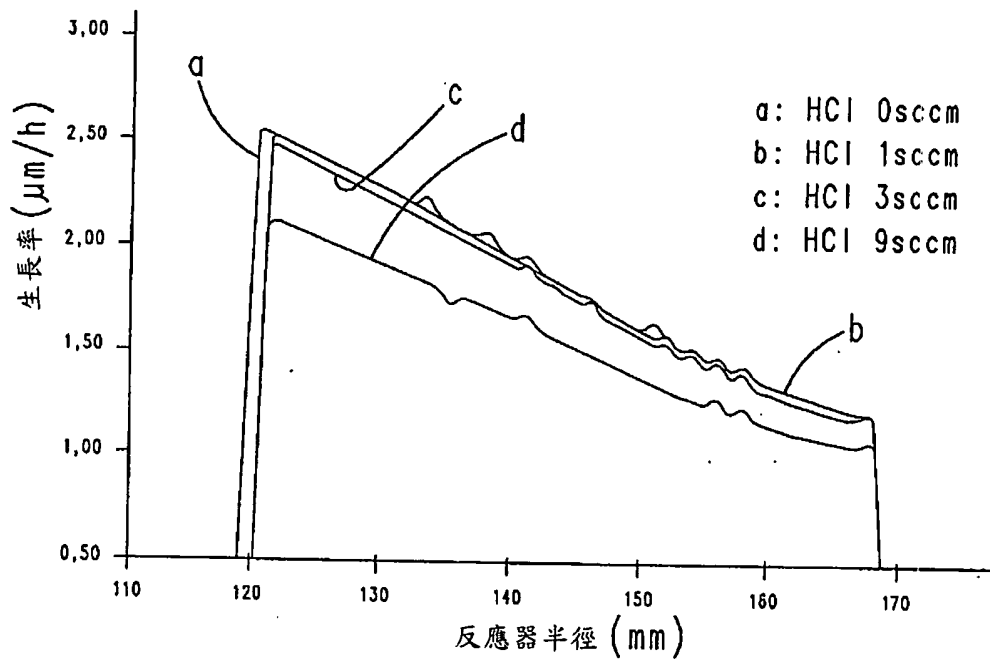


圖6

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	處理室	2	基座
3	基板座	4	基板
5	凹槽	6	處理室頂部
7	進氣機構	8	氫化物進氣區/上進氣區
9	隔離氣體進氣區(金屬有機成分)/中進氣區		
10	鹵素成分進氣區/下進氣區		
11	冷卻液通道	12	隔壁
13	隔壁	14	上壁
15	壁區段	16	排氣裝置
17	真空泵	18	射頻加熱器
19	氫化物進氣管	20	金屬有機成分進氣管
21	鹵素成分進氣管	22	氫化物質量流量控制器
23	金屬有機成分質量流量控制器		
24	鹵素成分質量流量控制器		
25	運載氣體質量流量控制器		
26	閥門-氫化物	27	閥門-金屬有機成分
28	閥門-鹵素成分	29	閥門-運載氣體
30	氫化物源/氣體源	31	金屬有機成分源/氣體源
32	鹵素成分源/氣體源	33	運載氣體源/氣體源
34	混氣/供氣裝置	A	排氣區
D	擴散邊界層	E	進氣區
G	生長區	M	混氣區
V	前置區		

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無